

see EP0533170 for English Equivalent

METHOD OF CONTROLLING HYDROSILYLATION IN REACTION MIXTURE

Publication number: JP5213972

Publication date: 1993-08-24

Inventor: DON RII KUREIYAA; BIN TAN GUEN

Applicant: DOW CORNING

Classification:

- international: **C07F7/08; C07F7/14; C07F7/18; C08G77/38; C07F7/00; C08G77/00;** (IPC1-7): B01J23/42; B01J27/13; B01J31/22; C07B61/00; C07F7/08; C07F7/12; C07F7/14; C07F7/18

- european: C07F7/08B; C07F7/08D4B4B; C07F7/14; C07F7/18C9A; C08G77/38

Application number: JP19920248987 19920918

Priority number(s): US19910762672 19910918

Also published as:



EP0533170 (A1)

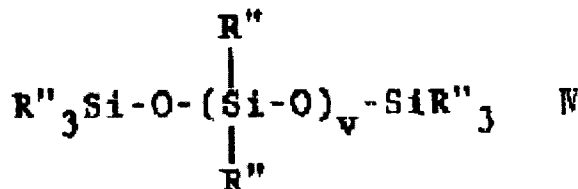
EP0533170 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP5213972

Abstract of corresponding document: **EP0533170**

This invention discloses a method of controlling hydrosilylations in a reaction mixture by controlling the solution concentration of oxygen in the reaction mixture, relative to any platinum present in the reaction mixture.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-213972

(43) 公開日 平成5年(1993)8月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 7/08	B	8018-4H		
	C	8018-4H		
B 0 1 J 23/42	X	8017-4G		
27/13	X	7038-4G		
31/22	X	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全15頁) 最終頁に続く

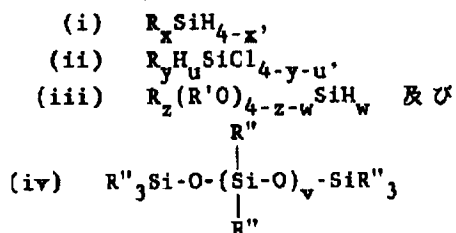
(21) 出願番号	特願平4-248987	(71) 出願人	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORATION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22) 出願日	平成4年(1992)9月18日	(72) 発明者	ドン・リー・クレイヤー アメリカ合衆国ミシガン州ヘムロック、エヌ・フォードネイ4265
(31) 優先権主張番号	07/762672	(72) 発明者	ビン・タン・グエン アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド、 オタワ・ストリート4511
(32) 優先日	1991年9月18日	(74) 代理人	弁護士 ウォーレン・ジー・シミオール
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 反応混合物におけるヒドロシリル化の制御方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 反応混合物における白金に対する酸素の溶液濃度の制御によってヒドロシリル化を制御する方法の提供。

【構成】 (A) の次の一般式〔各RはC1～30のアルキル基、C6～16のアリール基；各R'はC1～6個のアルキル基；R''はRおよび水素原子、但し各分子における少なくとも1つのR''は水素分子；uは1～3、但し、 $u+y \leq 3$ ；vは0以上；wは1～3；xは1～3；yは0～2；zは0～2、但し $w+z \leq 3$ である〕の水素化ケイ素と；



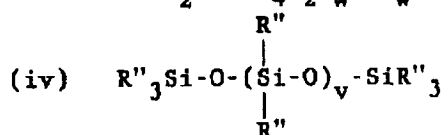
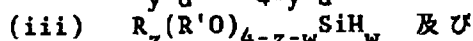
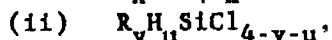
(B) (i) 置換又は非置換の不飽和有機化合物又はその混合物、(ii) 置換又は非置換の不飽和ケイ素化合物

又はその混合物及び (iii) (i) と (ii) の混合物から選んだ不飽和化合物を、(a) 担体上の白金金属 (b) 白金化合物及び (c) 白金錯体から選んだ触媒存在下で反応させる白金に対する酸素の溶液濃度の制御による反応混合物におけるヒドロシリル化の制御方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 次の一般式〔式中の各Rは炭素原子1～30個を有する置換および非置換のアルキル基および炭素原子6～16個を有する置換および非置換のアリール基から成る群から独立に選び、各R'は炭素原子1～6個を有するアルキル基から独立に選び、R''はRおよび水素原子から成る群から独立に選ぶ、但し各分子における少なくとも1つのR''は水素原子である；uは1、2又は3の値を有する。但し $u+y \leq 3$ ；vは0又は1又は1以上の整数の値を有し；wは1～3の値を有し；xは1～3の値を有し；yは0～2の値を有し；そしてzは0～2の値を有する、但し $w+z \leq 3$ である〕を有する水素化ケイ素から選んだ水素化ケイ素と：



(B) (i) 置換又は非置換の不飽和有機化合物又はその混合物、

(ii) 置換又は非置換の不飽和ケイ素化合物又はその混合物、および (iii) (i) と (ii) の混合物、から成る群から選んだ不飽和化合物を、

(a) 担体上の白金金属

(b) 白金化合物、および

(c) 白金錯体

から成る群から選んだ触媒の存在下で反応させることから成ることを特徴とする反応混合物における白金に対する酸素の溶液濃度を制御することによる反応混合物におけるヒドロシリル化の制御方法。

【請求項2】 溶媒も存在することを特徴とする請求項1の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、反応混合物におけるヒドロシリル化の制御方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機ケイ素化合物を製造する既知方法の1つは、水素化ケイ素を含有する化合物と不飽和化合物を触媒の存在下で反応させることから成る。この反応は一般にヒドロシリル化と呼ばれる。その触媒は典型的に担体上の白金金属、一般に不活性溶媒に使用される白金化合物または白金錯体であるが、ロジウムやニッケルから成る他の触媒も使用される。スパイア (Speier) らの米国特許第2,823,218号には、 $\equiv Si-H$ と多重結合によって結合された脂肪族の炭素原子を含有する化合物とをクロロ白金酸の存在下で反応させる

2

ことによる有機ケイ素化合物の製造法が教示されている。ラモロー (Lamoreaux) の米国特許第3,220,972号は同様の方法を教示しているが、その触媒はクロロ白金酸の反応生成物である。ルイス (Lewis) のヨーロッパ特許出願第0337197号では、使用される触媒はロジウムのコロイドであって、ケイ素を含有する反応物質はケイ素に結合した2～3個の水素原子を有する必要がある。

【0003】 ヒドロシリル化での技術において知られている主問題点の1つは、反応の完了前の触媒の失活である。触媒を失活させる方法の1つは反応混合物を酸素に暴露させることであった。例えば、オノブチエンコ (Onopchenko) らの米国特許第4,578,437号は、ヒドロシリル化用の酸素化白金含有触媒とアルキルシラン ($R' R_x SiH_{3-x}$) の使用を教示している。その酸素化白金触媒は触媒に酸素含有ガスを接触させることによって生成される。特に、その触媒は、反応前に環境温度でオレフィンおよび不活性溶媒 (又は非使用) と混合された触媒中で空気を泡立てることによって酸素含有ガスと接触させる。オノブチエンコによって教示されたもう1つの方法は、失活が生じるまでヒドロシリル化を行ない、室温に冷却し、次に酸素含有ガスを混合物中で発泡させる方法である。酸素に暴露させた後、その系を不活性雰囲気下に置いて、その反応を再び開始させる。

【0004】 オノブチエンコの方法はいくつかの欠点がある。酸素の導入は常に室温で行なわねばならない。従って、酸素は反応開始前に導入しなければならない。しかしながら、不十分な量の酸素が添加されると、触媒は依然として不活性、換言すると、反応の停止および開始以外は反応を制御することができない。その触媒が不活性化されて、反応物質が室温に冷却されたならば、酸素を導入することもできる。これは、非効率的なプロセスおよび再活性化の際に危険な状態をもたらす可能性がある。さらに、オノブチエンコの方法は、酸素への暴露後は反応物質を不活性雰囲気下に置く必要がある。最後に、オノブチエンコの方法は酸素の使用を通して反応速度を制御する手段を提供していない。

【0005】 ディッカーズら (Dickers et al.) は次の刊行物に触媒として $[RhCl(PPh_3)_3]$ を使用してプロパン、ヘクス-1-エンおよびヘクス-1-エンのヒドロシリル化を開始させるために酸素の使用を開示している：“Organosilicon Chemistry, Part 24 Homogeneous Rhodium-Catalysed Hydrosilation of Alkenes and Alkynes: The Role of Oxygen or Hydroperoxides”, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1980) (2) 308. その酸素は反応物質が純化

3

されたときに必要である。

【0006】最後に、ハロッドおよびチョークの文献 [Harrod, J. F. and Chalk, A. J. "Hydrosilation Catalyzed by Group VIII Complexes", Org. Synth. Met. Carbonyls. (1977) (2) 673-704, p682&683] には、酸素はヒドロシリル化において助触媒であること、そしてこれは大規模でヒドロシリル化を行なう人々の間では知られており、触媒活性を維持するために反応の慎重な曝気が必要であることが開示されている。ハロッドおよびチョークは、酸素がヒドロシリル化に効果を有するという点を繰り返しているに過ぎない、そして上記第683頁で彼等は酸素がいかにヒドロシリル化に作用するかを推測しているが、彼等はヒドロシリル化を制御する鍵を開示していない

【0007】。

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、反応混合物中の白金に対する酸素の溶液濃度を制御することによって反応混合物におけるヒドロシリル化を制御する方法を提供することである。

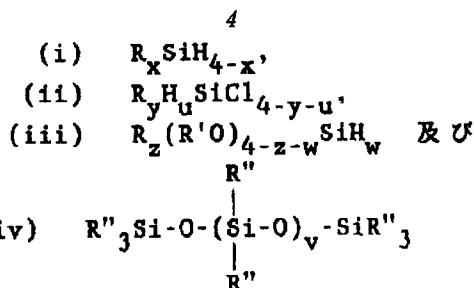
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、ケイ素に結合された1~3個の水素原子を有する水素化ケイ素と不飽和化合物を反応させて有機ケイ素化合物を生成させることを含むヒドロシリル化を制御する方法に関する。該反応は、白金金属、白金化合物および白金錯体から選択した白金触媒を使用して触媒化される。その反応中に酸素を導入して反応速度、等を制御する。

【0009】本発明により、(A) 次の一般式(式中の各Rは炭素原子1~30個を有する置換および非置換のアルキル基および炭素原子6~16個を有する置換および非置換のアリール基から成る群から独立に選び、各R'は炭素原子1~6個を有するアルキル基から独立に選び、R''はRおよび水素原子から成る群から独立に選ぶ、但し各分子における少なくとも1つのR''は水素原子である；uは1、2又は3の値を有する。但しu+y ≤ 3；vは0又は1又は1以上の整数の値を有し；wは1~3の値を有し；xは1~3の値を有し；yは0~2の値を有し；そしてzは0~2の値を有する、但しw+z ≤ 3である)を有する水素化ケイ素から選んだ水素化ケイ素と：

【0010】

【式1】



(B) (1) 置換又は非置換の不飽和有機化合物又はその混合物、(11) 置換又は非置換の不飽和ケイ素化合物又はその混合物、および(111) (1)と(11)の混合物、から成る群から選んだ不飽和化合物を、

- (a) 担体上の白金金属
- (b) 白金化合物、および
- (c) 白金錯体

から成る群から選んだ触媒の存在下で反応させることから成ることを特徴とする反応混合物における白金に対する酸素の溶液濃度を制御することによる反応混合物におけるヒドロシリル化の制御方法が提供される。

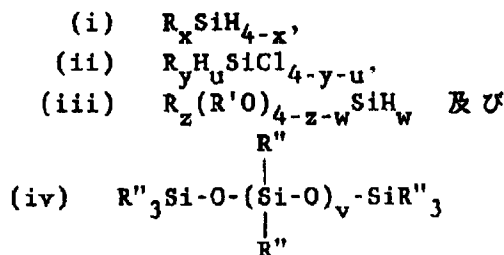
【0011】

【実施例】反応中の酸素の存在は、酸素の溶液濃度を反応混合物中の白金に対して制御するときの反応速度および添加の選択性を高める。

【0012】前記のように、本発明に有用な水素化ケイ素としては、例えば次式の化合物または化合物の混合物を挙げることができる。

【0013】

【式2】



本発明に有用な水素化ケイ素は、限定ではないが、特にトリメチルシラン、ジメチルフェニルシラン、ジメチルシラン、メチルジメトキシシラン、トリエチルシラン、トリエトキシシラン、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメトキシシラン、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタメチルトリシロキサン、ジメチルシロキサン/メチル水素シロキサン共重合体、メチル水素環状シロキサン、等を挙げることができる。

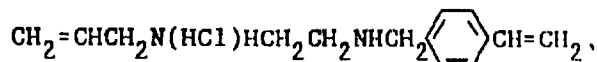
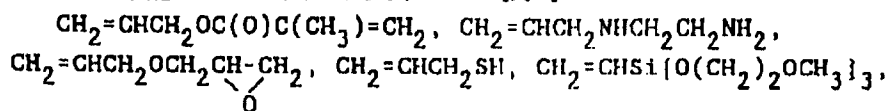
【0014】水素化ケイ素は、(1) 置換または非置換の不飽和有機化合物またはそれらの混合物、(11) 置換または非置換の不飽和ケイ素化合物またはそれらの混合物、および(111) (1) および(11)の混合物

5

から成る群から選択した不飽和化合物と反応する。該群のさらに特定の例は、4～8個の炭素原子をもったシクロアルケニル化合物、2～30個の炭素原子をもった線状アルケニル化合物、4～30個の炭素原子をもった分枝アルケニル化合物およびそれらの混合物、等である。有用な不飽和化合物はシクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテンおよびシクロオクテンおよびそれらの混合物を含む。シクロヘキセンは望ましいオレフィン性不飽和シクロアルケニル化合物である。本発明に有用な他の化合物は不飽和線状および分枝アルキル化合物であって、それらは限定ではないが、1-ヘキセンのような末端不飽和をもった化合物およびトランス-2-ヘキセンのような内部不飽和をもった化合物を含む。

【0015】酸、無水物、アルコール、エステル、エーテルの形の酸素、ハロゲンおよび窒素を含有するオレフィン性不飽和官能性アルケニル化合物のような上記以外の化合物も本発明に使用される。

【0016】本発明に使用されるハロゲン化オレフィン性不飽和官能性アルケニル化合物は、塩化ビニル、臭化アリル、ヨウ化アリル、臭化アリレン、トリ-およびテ*



等のような有機官能性部分によって置換されるオレフィン性不飽和基が含まれる。本発明に有用な不飽和ケイ素化合物は、例えば、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{OR}')$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{OR}')_3$ 、および $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OR}')_2$ 、等である。

【0021】本法に使用される水素化ケイ素と不飽和化合物との相対量は技術的に限度がない。不飽和結合、例えば、エチレンはケイ素に結合した水素原子1個当り化学量論的に必要なことは明白である。しかしながら、当量の反応物質を使用することが絶対に必要ではなく、いずれかの反応物質は過剰に存在することができる。実際に、過剰の反応物質、例えば、不飽和化合物はしばしば反応を完了させるため、或いは最も高価または最も稀薄な反応物質を最大限利用するために望ましい。従って、反応物質の比率の選択は大部分が実用性および使用する反応物質に基づく経済性の問題である。 Si-H 化合物と不飽和化合物の当量比は1:20～20:1の範囲内が望ましいが、さらに一般的な作用範囲は1:2～2:1である。

【0022】反応物質の1つまたは両方に溶媒を使用することが望ましい場合がある。使用する溶媒の量は重要

6

*トラークロロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロブレン、塩化ビニリデンおよびジクロロスチレンのような化合物を例示することができる。

【0017】適当な酸素を含有するオレフィン性不飽和官能性アルケニル化合物は、アリルおよびビニル・エーテル、アリルアルコール（ビニルカルビノール）、メチルビニルカルビノールおよびエチニルジメチルカルビノールのようなアルコール類、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノレニン酸およびチアウルムグラ酸のような酸類および酢酸ビニル、酢酸アリル、酢酸ブテニル、ステアリン酸アリル、メタクリレート、エチルクロトナート、コハク酸ジアリルおよびフタル酸ジアリルのようなエステル類を例示することができる。

【0018】適当な窒素を含有するオレフィン性不飽和官能性アルケニル化合物はインジゴ、インドール、アクリロニトリルおよびシアン化アリルを例示することができる。

【0019】特にオレフィン性不飽和基の定義内には、

【0020】

【式3】

ではなくて、経済的な問題を除いて限度がなく変えることができる。反応条件下で必要な反応物質に溶解しかつ不活性であると共に、反応を妨げない溶媒はいずれも使用できる。反応後の生成物の分離が容易にできるような溶媒を選択する必要がある。

【0023】本発明に有用な白金触媒は担体上の白金金属、白金化合物および白金錯体から選ぶ。白金化合物および白金錯体はクロロ白金酸、クロロ白金酸六水和物、カルステット（Karstedt's）触媒（Pt#2, Pt(ViMe₂SiOSiViMe₂)₂）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）白金（II）、シス-ジクロロビス（アセトニトリル）白金（II）、ジカルボニルジクロロ白金（II）、塩化白金、酸化白金、等を例示することができる。白金金属は木炭、アルミナ、ジルコニア、等のような担体上に付着される。水素化ケイ素と不飽和化合物の不飽和部分間の反応をさせる白金含有材料は本発明に有用である。

【0024】白金含有化合物および白金錯体の量は広範囲に変わる。不飽和化合物中の不飽和基10億モル当り1モルの析の触媒（1モルの白金を提供）濃度が有用である。不飽和化合物中の不飽和基1000モル当り1～10モルと高濃度の触媒も使用される。一般に、反応の経済性が使用する触媒の特定水準を決める。望ましい濃

度は不飽和化合物中の不飽和基の1000モル当り1モル～1000, 000モル当り1モルの白金である。支持される白金の適量は、例えば、元素白金を基準にして約0.1～10重量%、望ましくは約0.5～5重量%である。

【0025】本発明に有用な白金触媒は、限定ではないがさらに米国特許第4, 578, 497号、第3, 775, 452号、第3, 220, 972号および第2, 823, 218号に記載されている。

【0026】触媒は取扱いを容易にすると共に必要な少量の測定を容易にするために溶媒に溶解させる。その溶媒は不活性であることが望ましい。適当な溶媒はベンゼン、トルエン、キシレンおよびミネラルスピリットのような各種炭化水素溶媒およびアルコール、各種グリコールおよびエステルのような極性溶媒を含む。

【0027】反応温度は極めて広範囲に変えることができる。最適の温度は存在する触媒の濃度、酸素濃度および反応物質の性質に依存する。最高の結果は、反応を約20℃～180℃で開示させ、この範囲内の適当な限度内に反応を維持することによつて得られる。その反応は典型的に発熱反応であつて、反応温度は反応物質の1つの添加速度の制御または反応容器に冷却手段を設けることによつて維持することができる。反応が還流条件下で行われるような操作温度を用いることが望ましい。

【0028】その反応は大気圧、大気圧以下、又は大気圧以上の圧力下で行うことができる。条件の選択は主に反応物質の性質および利用する装置に基づく問題である。非揮発性の反応物質は特に大気圧で加熱することが適当である。さらに高温での反応物質の揮発性を低下させるには反応を大気圧以上の圧力で行うことが望ましい。

【0029】反応を完了させる時間量は反応物質、反応温度、触媒濃度および酸素濃度に依存する。反応の完了の決定はガス液体クロマトグラフィーのような簡単な分析法又は赤外分光法によつてできる。

【0030】反応は連続、半連続又はバッチ式の反応器で行われる。連続式反応器は、反応物質が導入され、生成物が同時に回収される手段からなる。連続式反応器はタンク、環状構造物、塔又は同様の他の構造物であつて、全体の設計は必須ではない。半連続式反応器は反応物質の一部を最初に装入して、残部を反応の進行に伴い連続的に供給する手段から成る。その生成物は任意に半連続式反応器から同時に回収される。バッチ式反応器は、全ての反応物質を最初に添加し予め決めたコースの反応に従つて処理を行いその間反応物質を反応器に供給しないし又反応器から除去もしない手段から成る。典型的に、バッチ式反応器はかくはん手段を備えた又は備えないタンクである。

【0031】本発明における反応は酸素の連続的存在下で行われる。その酸素は、反応の経過中に制御された量

で添加されたときに、反応速度を制御すると共に添加の選択性を増進させる手段を提供する。

【0032】酸素は、反応物質の1つ又は反応混合体にバブリングさせる或いは反応器のヘッドスペースに酸素を供給することによつて反応混合体に添加される。連続式の場合、反応混合体の表面に酸素を添加するのが、その溶液濃度の平衡を速めるので最適である。換言すると、重要なことは、白金に対する酸素の溶液濃度である。酸素を反応器の蒸気空間に吹き込む、又は反応器系に酸素をバージングするような方法による液体表面に酸素を接触させることは、効率的ではないが、場合によっては必要な酸素を提供する最も安定な方法である。

【0033】添加しなければならない酸素の量は操作条件、反応物質および存在する触媒の量に依存する。1ppm～90重量%、望ましくは1～5重量%の酸素量で不活性ガスと混合された酸素を導入することが望ましい。酸素と混合する不活性ガスは窒素、アルゴン、等のような不活性ガスから選ぶ。

【0034】酸素の量は反応速度に重要である。酸素添加が多過ぎると、反応はゆっくり進行する又は全く進行しない。また、多過ぎる酸素の存在は有害な副産物および酸化生成物をもたらす。さらに、多過ぎる酸素の存在は、ある種の水素化ケイ素で生じる爆発条件のために危険な操作条件をつくる。酸素の添加が少な過ぎると、反応速度が遅くなり、反応が全く進行しないか、又は反応完了前に触媒が失活する。当業者は、必要な操作条件および生成物の分配に必要な酸素の最適量を決定することができる。

【0035】次の実施例は特許請求の範囲に記載した本発明の範囲を限定するものではなく、説明のためのものである。

【0036】実験方法：実施例1～8

実施例1～8は、温度計、53℃に設定したサーモウオッチ、バブラーに連結されたドライアイス冷却器、試薬ガスの表面下添加のために23cm長さの使い捨てピペットを備えた温度計アダプタ、加熱マントルおよびかくはん棒を備えた250mLの3首丸底フラスコで行った。試薬ガス（流量範囲5～30mL/分）は、添加前に乾燥剤（CaSO₄）を充てんした25.4cm長さのチューブに通した。実験は、シクロヘキサンとメチルジクロロシランとを1：1で前もって混合したもの150±1gを使用した。その前もって混合したもの150gは87.5gのメチルジクロロシランと62.5gのシクロヘキセン（それぞれ0.76モル）から成った。その反応は、特にことわらない限りイソプロパノールにクロロ白金酸10重量%の溶液191μLまたは白金#2（1, 2-ジビニル-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシロキサンとの白金錯体、4.22重量%の白金）134μLを使用して触媒作用を与えた。

【0037】それらの反応物質は250mLのフラスコ

内で混合して、試薬ガスを最少15分間散布した。それらの反応物質を迅速に53℃に加熱し、ゆっくり還流させた。実験の開始時間はその溶液が53℃に達したときであった。試薬ガスの表面下添加は反応の間中続けた。

【0038】還流は酸素の溶液濃度の制御を容易にするので、大部分の実施例において還流を行った。酸素源として空気を使用した実施例3の部分の間酸素の溶液濃度を監視したとき、最大流量で酸素の溶液濃度は室温のとき酸素の表面下添加で得られた値以下であることがわかった。従って、大部分の実施例において、還流によって

10 反応混合体の脱酸素を助け、次に酸素を含有するガスを添加して酸素増強に必要な酸素量を補給した。

【0039】反応の進行は、ガス入口の温度計アダプターを除去し、使い捨てピペットで試料をガスクロマトグラフ(GC)自動試料採取器バイアルにサンプリングすることによって監視した。ガスクロマトグラフ分析は、サンプリングの1分以内に本明細書において全ての論議に直接使用した生成物のGC面積パーセントを与えた。

ガスクロマトグラフ分析は、スぺルコ(Supelco)社から購入しクロモソープWHP80/100メツ 20 シュ・カラム上に50.8cm×0.32cm、10%SE30を備えたヒューレット・パッカード(Hewlett Packard)5710型のガスクロマトグラフで行った。そのガスクロマトグラフは160℃で等温動作され、熱伝導度検出器を使用した。定量化のためにヒューレット・パッカード3380型の記録積分装置を使用した。

【0040】実施例1

シクロヘキセン、メチルジクロロシランおよび100ppmのクロロ白金酸の混合体をアルゴンと共にパージ 30 し、53℃に加熱し、大気圧下で1023分間穏やかに還流させることによって、生成物のシクロヘキシルメチルジクロロシランへ2%だけ転化下。1023分後の空気導入によって120分で生成物へ完全に転化した。従って、必要な反応を促進するには空気が必要であることがわかった

。実施例2

空気とアルゴンの表面下添加を交替して、実施例1の実験を繰り返した。図1に示したように雰囲気を選択によってヒドロシリル化をオンおよびオフに切替えられることは明らかである、図1のBはアルゴンを反応混合体に添加した期間であり、図1のAは反応混合物に空気を添加した期間である。図1のBで示した3つの平らな領域はアルゴンへの切替えに正確に対応する。その作用は溶液が有効期間中に暗黄色になるのと、透明な淡黄色になることによって目で観察できた。従って、触媒サイクルに酸素は含まれたが、酸素を含有する生成物は観察されなかった。触媒源として白金#2の濃縮物で行った同様の実験は同様の結果となった。また、白金コロイドの不可逆生成は、透明と黄色間の切替えが単に雰囲気の変 50

質によって行われたから、ヒドロシリル化に伴う黄色に関与しなかった。触媒は黄色に関与すると理論づけられる。

【0041】実施例3

本例では酸素の溶液濃度の効果を検討した。ヒドロシリル化の速度はN₂中に2%O₂の表面添加で測定した。比較のために、生成物の面積%と時間の関係曲線を図2に示す、この実験では空気又はN₂中に2%のO₂を使用した。図2のCは普通のプラント空気そして図2のDは2%O₂/98%N₂である。速度に大きな相違があり、最高速度に必要な最適な酸素溶液濃度があることを示している。

【0042】実施例4

空気の表面下添加はヒドロシリル化の速度を著しく高めたので、実施例3の実験を乾燥した純酸素で繰り返した。60分後に、僅か6%の出発材料が生成物へ転化された。その溶液は無色のままであった。酸素の表面下添加から空気の表面下添加の切替えによって反応は完了したけれども、低速度であった。純乾燥酸素の表面下添加 270分での実験の反復はさらに遅いヒドロシリル化速度を与えた、一旦空気が導入されると24時間後で40%の転化であった。2、3の予想外の生成物が形成された。最も注目されるのは、少量の塩化シクロヘキシル、数種の低分子量のシロキサンおよびポリシランと共に、10面積%のメチルトリクロロシランであった。

【0043】実施例5

本例では触媒の量を下げて溶液における酸素と白金との割合の効果を検討した。他の実験の濃度の半分である50ppmのクロロ白金酸で、酸素増強手段として空気の表面下添加で、その速度はゆっくりであった。53℃で5時間後、43%だけの転化が生じ、溶液は初期に見られた黄金色から無色に変わり始めた。さらに加熱すると、純酸素と100ppmのクロロ白金酸を使用した(実施例4参照)とき観察されたように生成物が形成された。ヒドロシリル化速度も低下した。1400分後に僅か66%の転化が見られた。従って、白金/酸素の溶液濃度比は最高のヒドロシリル化速度に重要である。

【0044】実施例6

この実験は、1-アルケンのヒドロシリル化に酸素が必要であるか否かを見るために行った。100ppmのクロロ白金酸を有しメチルジクロロシランと1-ヘキセンの1:1モル比の溶液を0℃においてアルゴンをパージすることによって脱ガスして、温めたとき、ヒドロシリル化は揮発性内容物が装置から排出するように十分勢よく進んだ。この発見は、全く予想外であった、なぜならば触媒としてクロロ白金酸を使用してメチルジクロロシランとシクロヘキセンの溶液を長時間アルゴン・パージングしても、加熱還流時に2%の転化が見られたからである。還流してさらに溶液を脱酸素化した後、長時間の還流時間後でもヒドロシリル化はもはや生じなかつ 50

た。1-ヘキセンでは、シクロヘキセンよりも速い速度でヒドロシリル化が生じることが期待されたけれども、初ヒドロシリル化速度は遅かった。

【0045】実施例7

この実験は、空気を表面下に添加したときと、無空気を表面添加したときの反応速度を比較した。その目的は、空気の多くの成分の中でどの成分がヒドロシリル化をするかを明示するためであった。無空気とは空気と同一の割合における純酸素と純窒素との混合体である。図3に示すように（ここで、図3のEはプラント空気、図3のFは反復添加したプラント空気、そして図3のGは純空気である）、速度に若干の差があったが、試薬ガスを溶液に導入した方法が異なる（流量の範囲が5~30 mL/分）ことを考慮すると、それらの差は取るに足らない。ヒドロシリル化はアルゴンや窒素のような不活性ガスを使用したときかなりの速度で進行しないことが示されたから、無空気がヒドロシリル化の速度を加速させることは、速度増大に関与することを示す。

【0046】実施例8

ヒドロシリル化の速度に及ぼす光の影響を調べた。タカミザワらのヨーロッパ特許出願第0278863号は、著しく増大された速度が得られることを示唆している。バイレックスガラス製の実験装置にそのバイレックスから6.3 cm離れた所に配置した275ワットのノレルコ（Norelco）太陽灯で照射したとき、図4（Hは添加空気、Iは反復添加した空気、Jは反復添加空気、そしてKは空気と光である）に示す空気の表面下添加中に速度の増大は観察されなかった。光分解中に見られた低速度は、光による装置の加熱および酸素溶解度の低下によって説明することができる。53℃に保持されたシクロヘキセン、メチルシクロシラン、およびクロロ白金酸のアルゴン脱ガス混合体の照射は、994分後に1.5%の生成物を与えた。これは、実施例1に示した熱条件中での1023分後に観察された2%転化に匹敵する。太陽灯を消して空気を表面下に導入すると、100分後に90%以上の転化がえられた。従って、光はヒドロシリル化の速度を増大させない。

【0047】実験方法：実施例9~14

実施例9~11および15~17は、温度計、出発材料の穏やかな還流を維持する点に設定されたサーモウオッチ、バブラー・ガス出口に連結されたドライアイス冷却器の側に置いた還流冷却器、ガスの表面下添加（特にことわらない限り9 mL/分）用の長さ15 cmの使い捨てピペットを備えた温度計アダプター、加熱マントルおよび長さ2.5 cmの磁気かくはん棒を備えた100 mLの4首丸底フラスコで行った。その試薬ガスは、反応物質に導入する前に乾燥剤（Drierite, CaSO_4 ）を充てんした長さ20.3 cmのチューブを通した。触媒源としては、イソプロパノール（密度0.785 g/mL）中に10重量%のクロロ白金酸（ H_2P

$\text{tCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FW517.93)の溶液を使用した。実験は全ての前記と同一のモル比の触媒を使用した。反応物質および溶媒は全て、触媒の添加前にフラスコに装入し加熱して穏やかに還流させた。実験の開始時間は触媒を添加したときであった。

【0048】反応の進行は、フラスコの4首からストッパーを除去し、ガスクロマトグラフ自動試料採取器バイアルに使い捨てピペットを装入して試料採取することによって監視した。ガスクロマトグラフ分析は、試料採取後数秒以内で特にことわらない限り本明細書における全ての議論に直接使用された生成物の面積%を提供した。

ガスクロマトグラフ分析は、J & Wサイエンティフィック社から購入したヒューレット・パッカード（Hewlett Packard）5890型ガスクロマトグラフ（15 m × 0.25 mm内径、デュラボンド（Durabond）-1（0.25 μmの厚さ）カラムを備える）で行った。そのガスクロマトグラフは38℃のプログラムで1分間運転し、300℃の温度になるまで15℃/分の温度上昇をさせ、その温度に5分間保持した。定量化にはヒューレット・パッカード3390型記録用積分装置を使用した。

【0049】実施例9

本例では、溶媒としてヘキサンを使用して反応速度に及ぼす希釈剤の影響を検討した。17.5 gの $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ （0.15モル）、12.5 gのシクロヘキセン（0.15モル）、20 gのヘキサン（0.23モル）および38 μLのクロロ白金酸/IPA溶液と共に、上記の方法および装置を使用した。空気は表面下に9 mL/分の流量で導入した。その反応混合体は58℃に加熱した。35 g $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ （0.3モル）、25 gシクロヘキセン（0.3モル）および76 μLのクロロ白金酸/IPA溶液を使用した実験を行うことによって比較を行った。反応に及ぼす希釈剤の影響は少なかった。図5（Mはヘキサン希釈剤、そしてLは無希釈である）に示した生成物の面積%は存在するヘキサンの量に対して補正された。

実施例10

還流による脱酸素化と空気導入による酸素化の作用を平衡さすことの重要性を酸素源（空気）の流量を単に変えることで反応速度が激しく変った本実施例で例示する。35 gの $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ （0.3モル）、25 gのシクロヘキセン（0.3モル）と76 μLのクロロ白金酸/IPA溶液と共に前記の方法および装置を使用した。空気は表面下に200 mL/分導入した。反応混合体は50℃に加熱した。35 gの $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ （0.3モル）25 gのシクロヘキセン（0.3モル）および76 μLのクロロ白金酸/IPA溶液および53℃で9 mL/分の表面下添加の空気を使用する実験を行うことによって比較をした。空気添加速度の効果を図6（Oは空気を200 mL/分で添加、Nは空気を9

13

mL/分で添加)に示す。空気を200mL/分で導入した場合に、実施例4で検討したように過酸化化が生じた。

【0050】実施例11

反応混合体に導入する酸素の量を制御することによる反応速度への影響を1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタメチルトリシロキサンによるシクロヘキセンのヒドロシリル化によってさらに例示する。33.8gの1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタメチルトリシロキサン(0.15モル)、12.5gのシクロヘキセン(0.15モル)、20gのヘキサンおよびイソプロパノールアルコール中に38μLのクロロ白金酸の溶液と共に前記の方法および装置を使用した。空気又は窒素中2%の酸素を9mL/分の流量で表面下に導入した。その反応混合体は82℃に加熱した。図7(Qは空気そしてPは窒素中に2%の酸素である)にプロットした面積%の生成物は、存在するヘキセンの量に対して補正された。2%酸素の場合に、約30面積%の生成物への転化が生じ、反応混合体はもはや還流を通してそれ自身十分に脱酸素化されなかった。空気の場合の反応速度は多過ぎる酸素の導入のために全体的に遅かった。

【0051】実施例12

メチルジメトキシシランでの1-ヘキセンのヒドロシリル化速度は酸素の増大によって増加される。 $\text{CH}_3\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$ (15.93g, 0.15モル)、1-ヘキセン(12.62g, 0.15モル)およびヘキサン(20g, 0.23モル)で前記の方法および装置を使用した。フラスコに窒素を9mL/分でバージした。その溶液は、IPA中に10重量%の $\text{H}_2\text{PtCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 38μLを沸騰する溶液に注射器を介して注入する前に加熱還流した。クロロ白金酸を添加したら直ちにGC分析用試料を採用した、その結果0.5面積%の $\text{CH}_3(\text{ヘキシル})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ が生成したことを示した。反応混合体はGCで定期的に分析した。窒素雰囲気下で24時間後のGC分析は5面積%以下のヒドロシリル化生成物の形成を示した。この時点で、その溶液に9mL/分の空気を導入した。16時間後、GC分析はヒドロシリル化が完了し、 $\text{CH}_3\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$ が残っていないことを示した。

【0052】実施例13

1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタメチルトリシロキサンによる1-ヘキセンのシリル化速度は酸素の増強によって増す。1-ヘキセンのヒドロシリル化は還流下1-ヘキセンとSiHとの等モル比(ヘキサン中)/を用いて行った。その溶液をフラスコに入れ、クロロ白金酸/IPA触媒溶液を注入する前に窒素を表面下に添加して加熱還流した。付加物の生成に従って試料を定期的に採取してGC分析を行った。触媒添加の数秒後のGC分析は微量の生成物の存在を示した。3分後、この量は10面積%に増加した。14分後に透明な溶液が暗褐色に

14

変わり、ヒドロシリル化反応が完了して49.2面積%の結果を示すことがわかった。1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタメチルトリシロキサンによる1-ヘキセンのヒドロシリル化を上記と同一条件で、しかし空気下で行ったとき、還流下でクロロ白金酸を1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタメチルトリシロキサン/1-ヘキセン/ヘキサンの溶液に注入するや否やヒドロシリル化が発熱的に完了した。透明な溶液が暗褐色に変わり、数秒以内に反応は完了(51.9面積%)した。

10 実施例14

トランス-2-ヘキセンのような内部オレフィンのヒドロシリル化中に2, 3の付加物が生じうる。オレフィン結合にSi-Hの簡単な付加により生じうるもの外に、移行した結合間へのSi-Hの付加に続くオレフィン二重結合の移行生成物が生じうる。従って、内部二重結合で出発した場合に、末端がオレフィンで出発した場合と優先する生成物は同一である。出発材料としてトランス-2-ヘキセンを使用した次の実施例がかかる場合である。1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘプタメチルトリシロキサンによるトランス-2-ヘキセンのヒドロシリル化の速度は酸素の増大によって増す。本発明者らは、ヒドロシリル化速度よりむしろ炭素主鎖に沿った二重結合の移行の相対速度を制御できることを発見した。従って、内部付加物に対する末端付加物の比は酸素の増大によって影響を受ける。トランス-2-ヘキセンのヒドロシリル化は、還流下でヘキセン中に等モルのヘキセン/SiHを使用して行った。ヒドロシリル化を窒素バージで行ったとき、ヒドロシリル化は21時間で完了したが、空気バージで同じ実験をした場合6時間以下で完了したことがわかった。ヒドロシリル化を窒素バージの存在下で行ったとき、ヒドロシリル化生成物は69%の末端付加物と31%の内部付加物(2-および3-混合体)であったが、同一条件下でヒドロシリル化を空気の存在下で行ったとき、ヒドロシリル化は88%の末端付加物と12%の内部付加物を生成した、それらの全てを生成した、それらの全てを図8に示す、ここで図8のTは窒素バージ、内部付加物、図8のUは空気バージ、内部付加物、図8のSは窒素バージ、末端付加物そして図8のRは空気バージ、末端付加物である。

40 【0053】実施例15

トリエチルシランによるトランス-2-ヘキセンのヒドロシリル化の速度は酸素の増強によって増す。全反応物質に対して87ppmのPt(重量)を使用し、アルゴン中に2%酸素又は純アルゴンを導入する実験において、速度の増加を表1に例示する。反応物質は1:1のモル比でずっと65℃に維持した。1に挙げた面積%の生成物は異性体の混合物である。

【0054】表1: トランス-2-ヘキセンとトリエチルシランの反応

50 【表1】

15

16

雰囲気	面積%生成物	
	6 時間	24 時間
アルゴン	3. 1	9. 8
2%O ₂ /アルゴン	4. 7	16. 0

実施例 16

トリエトキシシランによるトランス-2-ヘキセンのヒドロシリル化の速度は酸素の増強によって増す。全反応物質に対して87ppmのPt(重量)を使用し、アルゴン中2%酸素又は純アルゴンを導入する実験において、速度の増加を表2に例示する。反応物質は1:1の*

*モル比でずっと65℃に維持した。表2に挙げた面積%の生成物は異性体の混合物である。

【0055】表2:トランス-2-ヘキセンとトリエトキシシランの反応

【表2】

雰囲気	面積%生成物	
	7 時間	24 時間
アルゴン	微量	微量
2%O ₂ /アルゴン	29. 6	45. 4

実施例 17

フェニルジメチルシランによるトランス-2-ヘキセンのヒドロシリル化の速度は酸素の増強によって増す。全反応物質に対して87ppmのPt(重量)を使用し、アルゴン中2%酸素又は純アルゴンを導入する実験において、速度の増加を表3に例示する。反応物質は1:1※

※のモル比でずっと65℃に維持した。表2に挙げた面積%の生成物は異性体の混合物である。

【0056】表3:トランス-2-ヘキセンとフェニルジメチルシランとの反応

【表3】

雰囲気	生成物の面積% (24 時間)
アルゴン	0. 4
2%O ₂ /アルゴン	6. 4

実施例 18

トリエチルシランによる1-ヘキセンのヒドロシリル化の速度は酸素増強によって増す。1-ヘキセンのヒドロシリル化はヘキサン中に等モルの1-ヘキサン/SiH₄を使用し還流下で行った。その溶液をフラスコに装入

し、クロロ白金酸/IPA触媒溶液を注入する前に加熱還流する。付加物の生成に従って試料を定期的に採取してGC分析をした。窒素バージを用いたとき、ヒドロシリル化はゆっくり生じ、24時間で12面積%以下の付加物が生成した。しかし、空気バージを用いたとき、ヒ

ドロシリル化は24時間では完了して、25面積%の付加物を形成した。さらに、空気バージで5面積%の $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$ が生成した。窒素を使用してヒドロシリル化を行ったとき、 Et_3SiEt_3 は生成しなかった。

【0057】実施例19

ある種のシランを酸素化するために空気のような高パーセントの酸素を含有するガスの使用は危険性の恐れがある。その危険性は、窒素中に2%の酸素のような低パーセントの酸素を含有するガスの使用によって回避される。しかしながら、実施例2で指摘したように、大気圧で窒素中に2%の酸素を使用してメチルジクロロシランによるシクロヘキサンのヒドロシリル化は酸素源として空気を使用したのに比較してその速度を著しく下げた。これは、最高の速度のために溶液に補正量の酸素を得るべく温度を上げ、窒素圧中の2%酸素を最適にあることによって補償することができる。53℃および大気圧でのヒドロシリル化速度を110℃および5.6 kg/cm²の圧力でのヒドロシリル化速度と比較した。その速度のデータを図9に示す、ここで図9のWは2%O₂、O圧力および53℃、そして図9のVは2%O₂、5.6 kg/cm²、および110℃である。高温の実験は、かくはんされたバル(Parr)反応器中で100ppmのクロロ白金酸を含有するシクロヘキセンおよびメチルジクロロシランの1:1モル比の混合物400gに窒素中に2%の酸素を1cm³/秒表面下に添加して行った。そのデータから窒素圧中に2%の酸素が溶液に補正濃度の酸素を提供して白金触媒の最高性能を与えることは明らかである。

【0058】実施例20

トリクロロシランによる1, 5-ヘキサジエンのヒドロシリル化の速度は酸素増強によって増した。500mLの3首フラスコは温度計、磁気かくはん棒、ガス源に連結された等圧化添加漏斗、加熱マントルおよびガス出口としてバブラーに連結された48.2cmの水冷却冷却器を備えた。そのフラスコに1, 5-ヘキサジエン(1.51モル)124gと炭素担体上の1%白金5gを添加した。GC分析による測定でヒドロシリル化が完了した後まで、フラスコには熱を加えなかった。1, 5-ヘキサジエンへの75.3gのトリクロロシラン(0.555モル)の添加は、かくはんしながら60分かけて行った。その添加中、ヒドロシリル化を空気中で行ったときの温度は50℃に上昇した。添加完了直後のGC分析は、トリクロロシランの完全不在によって示されるようにヒドロシリル化が完了したことを示した。過剰の1, 5-ヘキサジエンを除去し、続いて蒸留によって2~3トルで56℃の沸点を有する生成物の5-ヘキセニルトリクロロシラン114.7g(収率95%)を得た。

【0059】その実験を、トリクロロシランの1, 5-

ヘキサジエンへの添加を窒素下で行ったことを除いて、上記と全く同じに繰り返した。トリクロロシランの添加中に、温度が35℃に上昇した。60分の添加期間後に、その反応混合物をさらに150分間かくはんして、GC分析用の試料を採取した。GC分析は、30%のトリクロロシランが未反応として残ったから、ヒドロシリル化が完了したことを示した。この時点で窒素のヘッドスペース・バージを空気に切替えた。系を空気に切替えた後2分以内に温度が50℃に上昇した。反応混合体のGC分析は、トリクロロシランの完全不在によって示されるようにヒドロシリル化の完了を示した。過剰の1, 5-ヘキサジエンを除去し、続いて蒸留によって、2~3トルで56℃の沸点を有した生成物の5-ヘキセニルトリクロロシラン114.7g(95%収率)を得た。

【0060】実施例21

トリメトキシシランによる1-ヘキサンのヒドロシリル化の速度は酸素の増強によって増した。50mLの3首フラスコは隔膜、冷却器、磁気かくはん棒、および加熱マントルを備えた。冷却器の上部は反応混合物を選択ガス下に保たせるT字管を備えた。そのフラスコに12.2gのトリメトキシシラン(0.0998モル)、8.39gの1-ヘキセン(0.0998モル)および5.3mgの6水和クロロ白金酸(1×10^{-5} モル)を装入した。フラスコの内容物をアルゴン下で50℃に加熱した。反応の進行に従ってGC分析用のアリコートに混合物から採取した。180分後、ヒドロシリル化は30%の完了をした。300分後のヒドロシリル化は依然として30%の完了のままであった。その速度はフラスコを空気雰囲気下に置くことによって回復した。その速度データを図10のXに示す、P点で反応に空気が導入された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例におけるヒドロシリル化による生成物の面積パーセントと時間との関係を示す曲線を示す。

【図2】 実施例におけるヒドロシリル化による生成物の面積パーセントと時間との関係を示す曲線を示す。

【図3】 実施例におけるヒドロシリル化による生成物の面積パーセントと時間との関係を示す曲線を示す。

【図4】 実施例におけるヒドロシリル化による生成物の面積パーセントと時間との関係を示す曲線を示す。

【図5】 実施例におけるヒドロシリル化による生成物の面積パーセントと時間との関係を示す曲線を示す。

【図6】 実施例におけるヒドロシリル化による生成物の面積パーセントと時間との関係を示す曲線を示す。

【図7】 実施例におけるヒドロシリル化による生成物の面積パーセントと時間との関係を示す曲線を示す。

【図8】 実施例におけるヒドロシリル化による生成物の面積パーセントと時間との関係を示す曲線を示す。

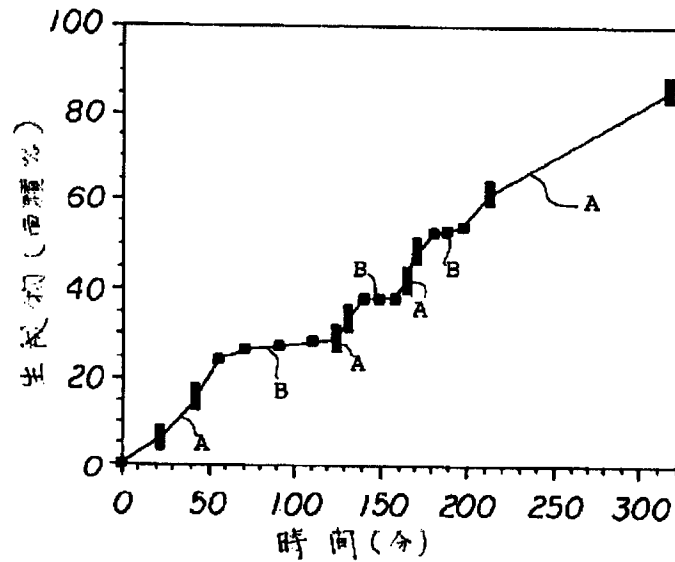
【図9】 実施例におけるヒドロシリル化による生成物

の面積パーセントと時間との関係を示す曲線を示す。

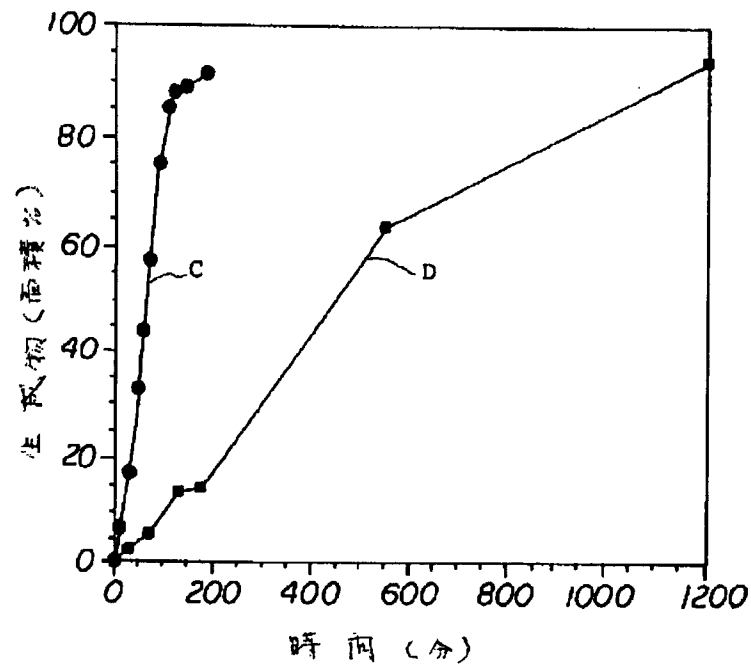
物の面積パーセントと時間との関係を示す曲線を示す。

【図10】 実施例におけるヒドロシリル化による生成

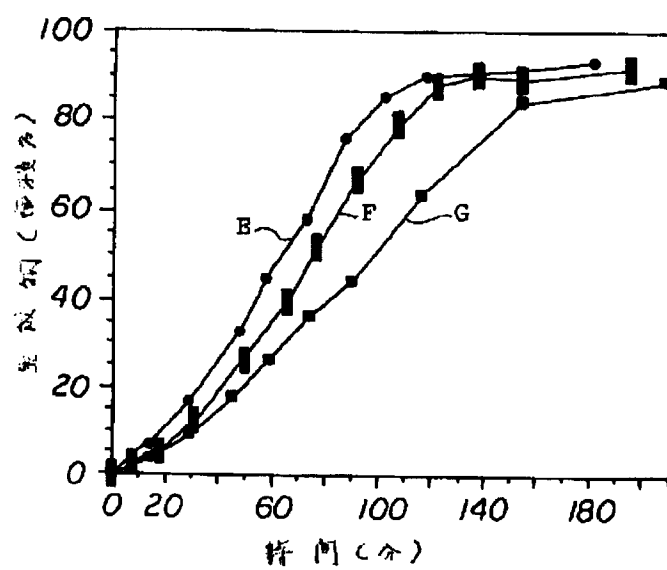
【図1】



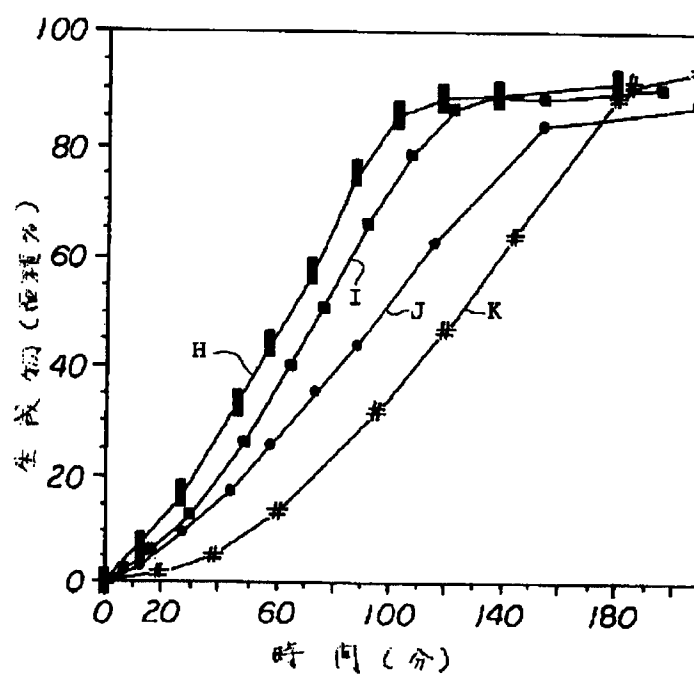
【図2】



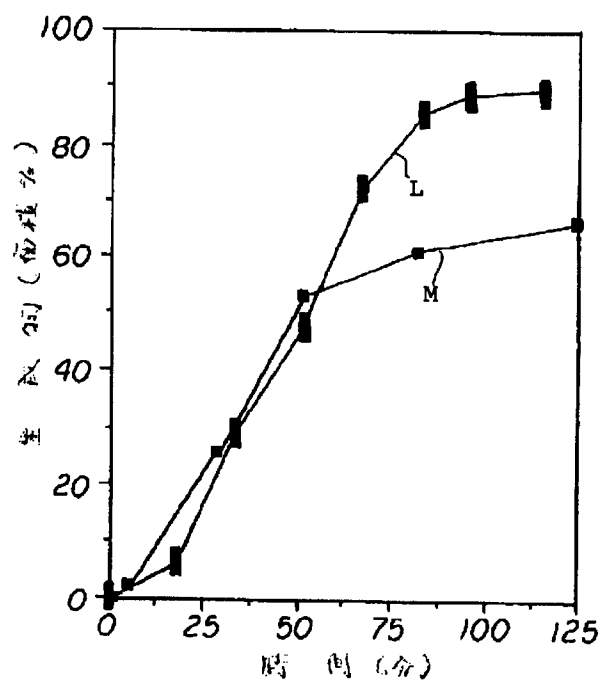
【図3】



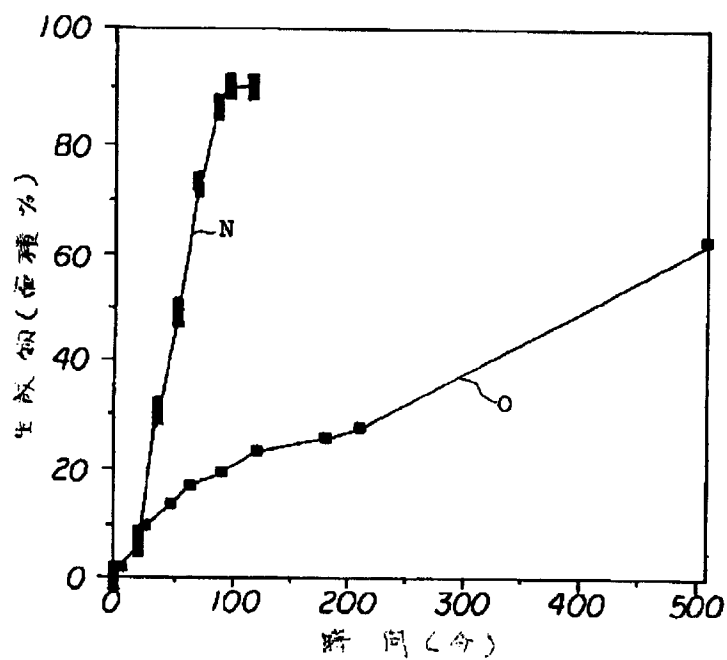
【図4】



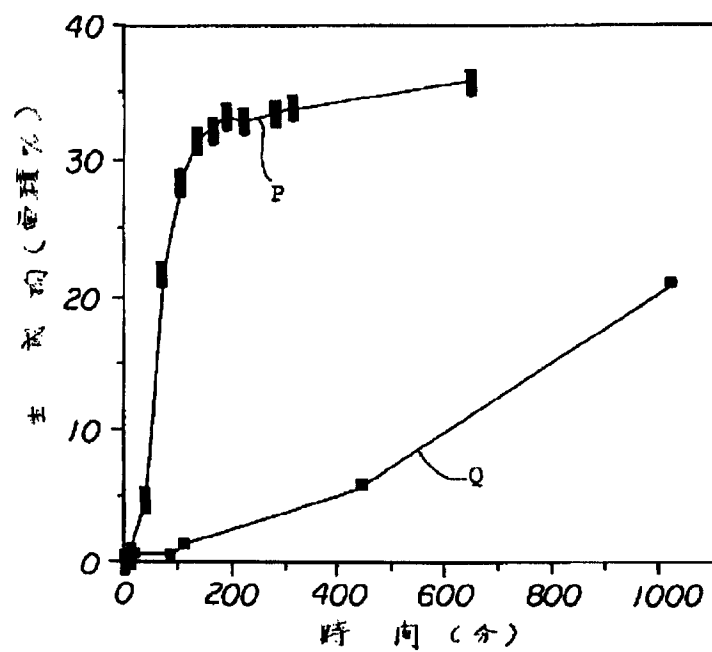
【図5】



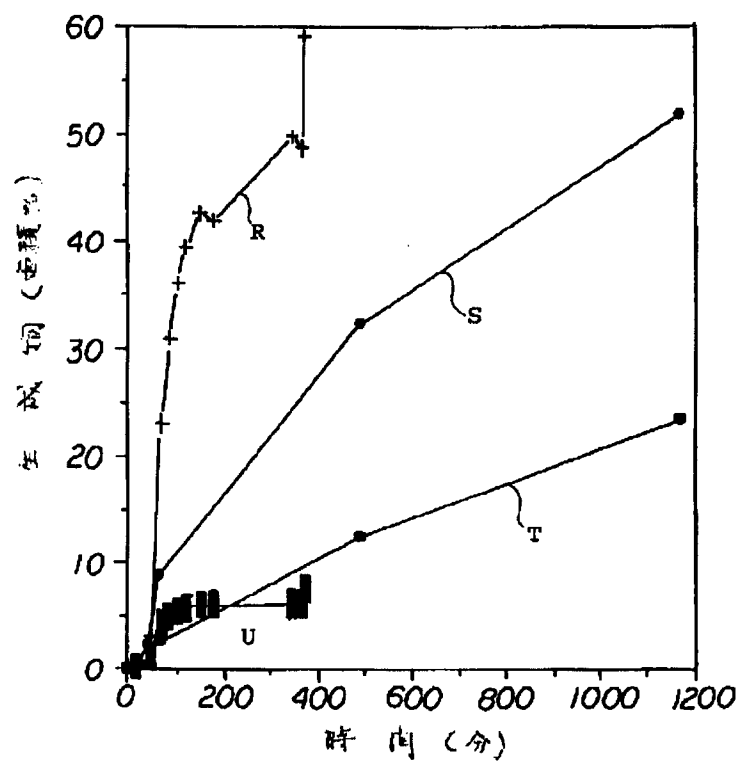
【図6】



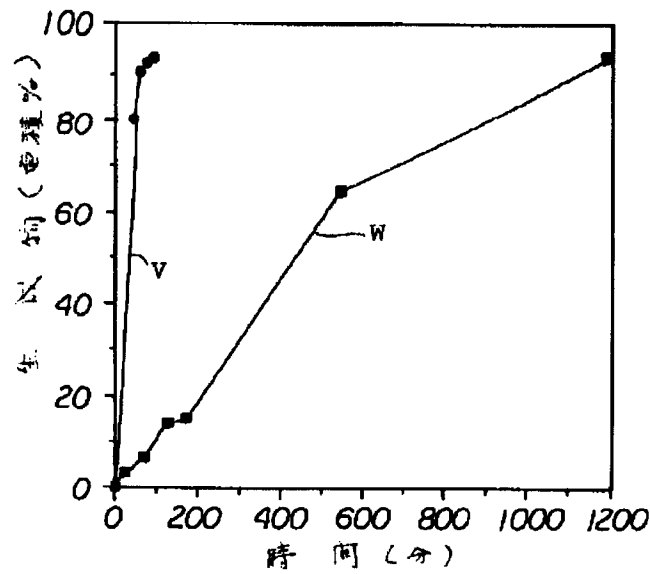
【図7】



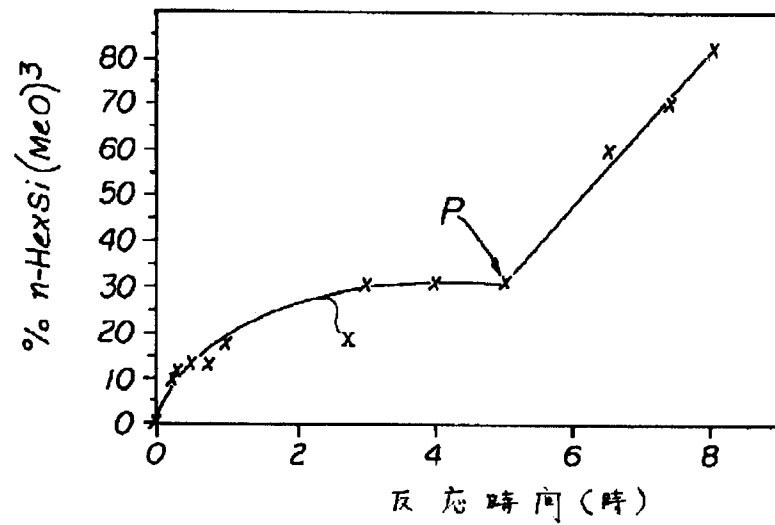
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 0 7 B 61/00

C 0 7 F 7/12

7/14

7/18

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

J 8018-4H

W 8018-4H

8018-4H

B 8018-4H

X 8018-4H

F I

技術表示箇所